

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-267187

(43)Date of publication of application : 28.09.2001

(51)Int.CI.

H01G 9/058

(21)Application number : 2000-080818

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 22.03.2000

(72)Inventor : BOUGAKI TOMOHIRO

ONO TADASHI

NAKAGAWA TOSHIHIKO

## (54) POLARIZABLE ELECTRODE FOR ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polarizable electrode for an electric double-layer capacitor capable of reducing a long term deterioration of a performance of the capacitor and an energy loss due to a selfdischarge.

**SOLUTION:** The polarizable electrode for the electric double-layer capacitor comprises a carbon fine powder, a conductive assistance and a binder. A tensile strength of the electrode is 0.13 MPa or more.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-267187

(P2001-267187A)

(43)公開日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 G 9/058

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-80818(P2000-80818)

(22)出願日 平成12年3月22日 (2000.3.22)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 坊垣 智博

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 大野 正

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 中川 敏彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74)代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用分極性電極

(57)【要約】

【課題】 電気二重層コンデンサの長期的な性能劣化及び自己放電によるエネルギー損失を低減することができる電気二重層コンデンサ用分極性電極を提供する。

【解決手段】 炭素微粉、導電性助剤及びバインダからなる電気二重層コンデンサ用分極性電極である。分極性電極の引張強度は、0.13 MPa以上である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素微粉、導電性助剤及びバインダからなる電気二重層コンデンサ用分極性電極であって、前記分極性電極の引張強度が、0.13 MPa以上であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極。

【請求項2】 電解液中への炭素粒子の脱粒粒子量が、1.0 mg/cm<sup>2</sup>以下である請求項1に記載の電気二重層コンデンサ用分極性電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気二重層コンデンサ用分極性電極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、電気二重層コンデンサは、そのシート状の形状から各種の分野において、その用途開発が活発に行われている。特に、環境問題及び資源問題から自動車による化石燃料の使用量の大幅な削減が求められており、かかる削減の方策の一つとして、化石燃料と電気との併用により化石燃料の使用量を低減できるいわゆるハイブリットカーが注目を浴びている。この分野においては、高出力密度型の電気二重層コンデンサのより一層の高出力密度化が求められている。一方、パソコンや各種電気機器のいわゆるバックアップ電源としての使用も増大している。この分野においては、高エネルギー密度型の電気二重層コンデンサが使用されているが、より一層の高エネルギー密度化が求められている。

【0003】 このため、電気二重層コンデンサに用いる分極性電極は、分極性電極中における炭素微粉の密度を向上させることが必要不可欠である。

【0004】 しかしながら、現在使用されている分極性電極は、電解液に含浸させると、分極性電極中の炭素粒子が脱粒しやすいため、電気二重層コンデンサの性能が劣化してしまうという問題があった。また、上記分極性電極は、電解液中に浮遊する炭素粒子が多いため、自己放電が大きくなり、電気二重層コンデンサのエネルギーロスが大きくなるという問題点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電解液含浸時における分極性電極中の炭素粒子の脱粒を抑制することにより、電気二重層コンデンサの長期的な性能劣化及び自己放電によるエネルギーロスを低減することができる電気二重層コンデンサ用分極性電極を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、炭素微粉、導電性助剤及びバインダからなる電気二重層コンデンサ用分極性電極であって、前記分極性電極の引張強度が、0.13 MPa以上であることを特徴

とする電気二重層コンデンサ用分極性電極が提供される。このとき、本発明では、電解液中への炭素粒子の脱粒粒子量が、1.0 mg/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の分極性電極は、炭素微粉、導電性助剤及びバインダからなる電気二重層コンデンサ用分極性電極であって、分極性電極の引張強度が、0.13 MPa以上であるものである。これにより、電解液含浸時における分極性電極中の炭素粒子の脱粒を抑制することができるため、電気二重層コンデンサの長期的な性能劣化及び自己放電によるエネルギーロスを低減することができる。

【0008】 このとき、本発明の分極性電極は、電解液中への炭素粒子の脱粒粒子量が、1.0 mg/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。これは、上記炭素粒子の脱粒粒子量が1.0 mg/cm<sup>2</sup>を超過した場合、電解液中に浮遊する炭素粒子が多くなり、電気二重層コンデンサの実使用時における自己放電率が大きくなるため、電気二重層コンデンサの長期的な性能が劣化してしまうからである。

【0009】 また、本発明の分極性電極は、電気二重層コンデンサの自己放電率を1.0%以下にすることができるため、電気二重層コンデンサのエネルギーロスを低減させることができる。

【0010】 尚、本発明で用いる炭素微粉は、電解液中に存在するアニオン、カチオンを吸着して電気二重層を形成し、蓄電のために作用する。また、本発明で用いる導電性助剤は、炭素微粉同士および炭素微粉と集電体との電気伝導性を向上させる。従って、炭素微粉の混合割合は、分極性電極における単位面積当たりのエネルギー密度向上において重要な役割を果たし、導電性助剤の混合割合は、内部抵抗に影響し、出力密度向上に寄与する。このため、導電性助剤の混合割合は、分極性電極の使用目的に応じて調整すべきである。例えば、電力貯蔵用のような高エネルギー密度用としては、導電性助剤の混合割合は、炭素微粉100重量部に対して、3~10重量部であり、電気自動車用のような高出力密度用としては、炭素微粉100重量部に対して、8~20重量部であることが好ましい。

【0011】 本発明で用いる混練物は、炭素微粉100重量部に対して、導電性助剤3~20重量部とからなる混合物が好適に使用される。これは、導電性助剤が3重量部未満である場合、内部抵抗が大きくなり、出力密度が低減してしまうからである。一方、導電性助剤が20重量部を超過する場合、内部抵抗がほとんど低減することがなく、逆に単位体積中に占める炭素微粉の混合割合が減少するため、エネルギー密度が低下してしまう。

【0012】 本発明で用いるバインダーは、フッ素樹脂であることが好ましく、例えば、特公平7-4412

7号公報に記載のものが好適に使用できる。即ち、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン-ペーフロロアルキレンビニールエーテル共重合体等が挙げられる。特に、テトラフルオロエチレンが化学的に安定なことから好適に使用される。

【0013】このとき、上記フッ素樹脂の混合割合は、炭素微粉100重量部に対して3~15重量部（より好ましくは5~10重量部）であることが好ましい。これは、フッ素樹脂が3重量部未満である場合、引張強度が0.13 MPa以上のシート状成形体を得ることができないからである。一方、フッ素樹脂が15重量部を超過する場合、内部抵抗が増大するだけでなく、相対的に炭素微粉が単位面積当たりに占める割合が低下してしまうからである。

【0014】次に、本発明の分極性電極の製造方法を図面に基づいて詳細に説明する。図1は、本発明の分極性電極の製造方法の一例を示すフローチャートである。図1に示すように、先ず、所定量の炭素微粉100重量部に対して、導電性助剤3~20重量部を添加して調整した炭素粉末とフッ素樹脂からなるバインダーとが均一に分散するように混合する（原料混合工程）。このとき、フッ素樹脂の纖維化を抑制するため、フッ素樹脂の転移温度以下（PTFEの場合、19°C以下）で混合することが好ましい。

【0015】原料混合工程で得られた混合物は、例えば、図2に示す混練装置を用いて、20~120°Cに加熱しつつ、且つせん断力を加えながら十分に混練される（混練工程）。これにより、バインダーであるフッ素樹脂が微細纖維状となり、互いに結着し、嵩密度の小さい、見掛け体積が0.01~1.0 cm<sup>3</sup>程度の小片群からなる混練物が得られる。尚、混練温度は、フッ素樹脂が十分な流動性を示す温度（例えば、50°C）であればよく、高くても120°C程度で十分である。また、加えるせん断力および混練時間は、各材料が十分且つ均一に混練される条件であれば十分である。更に、混練工程では、バインダーの纖維化促進のため、液体潤滑剤を加えてよい。

【0016】混練工程で得られた混練物は、例えば、図3に示すロールプレス装置により、所定の厚さ（例えば、0.3 mm）のシート状成形体に成形される（シート成形工程）。このとき、上記シート状成形体は、微細纖維状となったフッ素樹脂同士が部分的に結着されることにより、より強度が増し、より強固に炭素微粉を固定することができる。

【0017】シート成形工程で得られたシート状成形体は、そのままでも分極性電極として使用することができるが、より精度よく厚さを制御する場合や、密度の異なる向上が必要な場合には、例えば、図4に示す圧延裝

置（圧延ローラー）で所定の厚さ（例えば、0.2 mm）になるまで圧延されることにより、キャパシタ用分極性電極用シートとなる。最後に、このシートを所望の大きさに裁断することにより、目的とするキャパシタ用分極性電極を得ることができる。

#### 【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。尚、各例で得られた分極性電極用シート及び電気二重層コンデンサは、以下に示す方法によりその性能を評価した。

【0019】（引張強度の測定方法）JIS K 6301に従って測定した。

【0020】（脱粒粒子量の測定方法）分極性電極用シートをポンチ等でφ19 mmに打ち抜き、十分乾燥させて初期重量W1を求めた。次に、このシートをアセトニトリル中に浸漬させた後、アセトニトリルから取り出し乾燥させて含浸後重量W2を求めた。これらの値を以下の式に代入することにより、炭素粒子の脱粒粒子量（シート単位表面積当り）を求めた。炭素粒子の脱粒粒子量（シート単位表面積当り） = (W1 - W2) / シート外表面積

【0021】（自己放電率の測定方法）電気二重層コンデンサを室温、2.5 Vの定電圧にて12時間充電したのち、回路を開いて電気二重層コンデンサを室温にて放置し、72時間後の電圧変化より自己放電率を以下の式により求めた。

$$\text{自己放電率} = 100 \times (\text{充電電圧} - 72 \text{時間後の電圧}) / \text{充電電圧}$$

【0022】（実施例1）粉末活性炭80%、カーボンブラック10%、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）10%を秤量し、固形分と同重量の水と共に十分混合し、混練装置にて50°C、10分混練した後、この混練物をロール成形機に通して150 μmの分極性電極用シートを成形した。このシートの引張強度及び炭素粒子の脱粒粒子量をそれぞれ測定した。その結果を表1に示す。

【0023】得られた上記シートを分極性電極42として、集電極40であるアルミニウム箔表面に密着させ、これら2組を分極性電極42を対向させるように配置し、その間にセルロース製のセパレータ44を挿入したものに、電解液48である1M4フッ化ホウ酸・4エチルアンモニウムの炭酸プロピレン溶液を含浸させて電気二重層コンデンサを形成した（図5参照）。

次に、得られた電気二重層コンデンサの自己放電率を測定した。その結果を表1に示す。

【0024】（実施例2）実施例1と同じ粉末活性炭80%、カーボンブラック10%、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）10%を秤量し、固形分と同重量の水と共に十分混合し、混練装置にて50°C、20分混練

した後、この混練物をロール成形機に通して  $150\text{ }\mu\text{m}$  のシートを成形した。このシートの引張強度及び炭素粒子の脱粒粒子量をそれぞれ測定した。その結果を表1に示す。

【0025】 得られた上記シートを実施例1と同様に電気二重層コンデンサを形成し、得られた電気二重層コンデンサの自己放電率を測定した。その結果を表1に示す。

【0026】 (実施例3) 実施例1と同じ粉末活性炭85%、カーボンブラック10%、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)5%を秤量し、固体分と同重量の水と共に十分混合し、混練装置にて50°C、20分混練した後、この混練物をロール成形機に通して  $150\text{ }\mu\text{m}$  のシートを成形した。このシートの引張強度及び炭素粒子の脱粒粒子量をそれぞれ測定した。その結果を表1に示す。

【0027】 得られた上記シートを実施例1と同様に

	引張強さ	脱粒粒子量	自己放電率
実施例1	0.17 MPa	0.6 mg/cm <sup>2</sup>	8%
実施例2	0.24 MPa	0.5 mg/cm <sup>2</sup>	6%
実施例3	0.13 MPa	1.0 mg/cm <sup>2</sup>	9%
比較例1	0.11 MPa	1.3 mg/cm <sup>2</sup>	15%

【0031】 (考察: 実施例1~3、比較例1) 表1の結果から、実施例1~3は、分極性電極の引張強度を0.13 MPa以上にすることにより、電解液中への炭素粒子の脱粒粒子量を  $1.0\text{ mg/cm}^2$  以下、電気二重層コンデンサの実使用時における自己放電率を10%以下にすることができた。

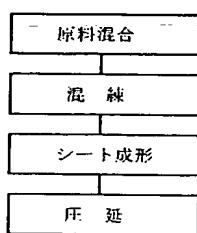
【0032】

【発明の効果】 以上説明した通り、本発明の電気二重層コンデンサ用分極性電極は、電解液含浸時における分極性電極中の炭素粒子の脱粒を抑制することにより、電気二重層コンデンサの長期的な性能劣化及び自己放電によるエネルギー損失を低減することができる。

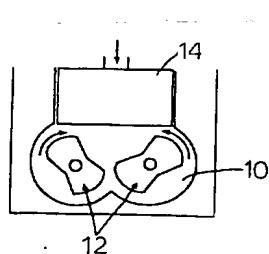
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の分極性電極の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図1】



【図2】



電気二重層コンデンサを形成し、得られた電気二重層コンデンサの自己放電率を測定した。その結果を表1に示す。

【0028】 (比較例1) 実施例1と同じ粉末活性炭80%、カーボンブラック10%、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)10%を秤量し、固体分と同重量の水と共に十分混合し、加圧ニードルにて50°C、3分混練した後、この混練物を乾燥粉碎した。この粉碎物をロール成形機に通して  $150\text{ }\mu\text{m}$  のシートを成形した。このシートの引張強度及び炭素粒子の脱粒粒子量をそれぞれ測定した。その結果を表1に示す。

【0029】 得られた上記シートを実施例1と同様に電気二重層コンデンサを形成し、得られた電気二重層コンデンサの自己放電率を測定した。その結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

【図2】 本発明で用いた混練装置を示す説明図である。

【図3】 本発明で用いたロールプレス装置を示す説明図である。

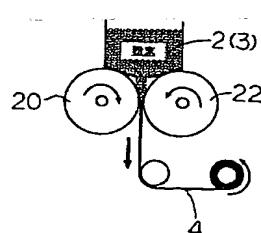
【図4】 本発明で用いた圧延装置(圧延ローラー)を示す説明図である。

【図5】 実施例1~3、比較例1における電気二重層コンデンサの概要図である。

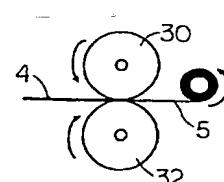
【符号の説明】

1…混合物、2…混練物、3…原料、4…シート状成形体、5…分極性電極用シート、10…混練槽、12…ローラー、14…混練蓋、20、22…シート成形用ロール、30、32…圧延用ロール、40…集電極、42…分極性電極、44…セパレータ、46…ケース、48…電解液。

【図3】



【図4】



【図5】

